66.1
S4u
1917

Band 9. **Fachbücher** Band 9.
der
Keramischen Rundschau

Über den Einfluß von Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern.

Von

Dr.-Ing. Felix Singer, Selb, Bay.

—

Preis 2,— Mk.

Berlin 1917.
Verlag Keramische Rundschau G. m. b. H.

Über den Einfluss von Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern.

Dr.-Ing. Felix Singer, Selb, Bay.

666.1
Si64u
1917

Ich habe im Jahre 1914 eingehende Versuche ausgeführt zur Feststellung des Einflusses von Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern, besonders zur Ermittelung des geeignetsten Tonerdegehaltes und des günstigsten Verhältnisses von Tonerde, Kalk, Alkalien und Kieselsäure in den Grenzen der gebräuchlichen, bleifreien Gläser. Durchgeführt wurde diese Untersuchung an Hand von zwei deutschen Pegmatiten, da besonderer Wert darauf gelegt wurde, nicht nur den Einfluß der Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern theoretisch festzustellen, sondern gleichzeitig den praktischen Wert dieser Untersuchung durch brauchbare Beispiele zu zeigen. Die Veröffentlichung dieser Untersuchungen erfolgte in der Keramischen Rundschau 1915, Nr. 12, 14, 17 und 18 und ging im Anschluß einer Besprechung der bisherigen Bearbeitung dieser Frage von der Mitteilung der Analyse eines bekannt guten, sehr widerstandsfähigen, belgischen Glases für photographische Platten aus:

SiO_2	(Kieselsäure)	70,23 v. H.
Al_2O_3	(Tonerde)	6,87 „
CaO	(Calciumoxyd)	10,69 „
Na_2O	(Natriumoxyd)	12,21 „
		100,00

Dieser Analyse entspricht folgende Segerformel:

$$\left.\begin{matrix}0{,}492\ CaO\\ 0{,}508\ Na_2O\end{matrix}\right\}\ 0{,}174\ Al_2O_3\ .\ 3{,}004\ SiO_2.$$

Die zur Untersuchung verwendeten Pegmatite hatten folgende Zusammensetzung:

		I	II
Glühverlust		0,66	0,27
SiO_2	(Kieselsäure)	75,95	93,61
Al_2O_3	(Tonerde)	13,01	3,51
Fe_2O_3	(Eisenoxyd)	0,31	0,20
CaO	(Calciumoxyd)	0,36	0,44
MgO	(Magnesiumoxyd)	0,49	0,33
NaKO	(Alkalien)	9,34	1,89
		100,12	100,25

Ceramics 9 no 2 p 20 Prof. Mathews mfp 35 = 1917 ed 1917 ed
p 43729

entsprechend den Segerformeln:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}086\ MgO \\ 0{,}045\ CaO \\ 0{,}027\ FeO \\ 0{,}842\ NaKO \end{array}\right\} 0{,}887\ Al_2O_3\ .\ 8{,}864\ SiO_2$$

und:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}212\ MgO \\ 0{,}203\ CaO \\ 0{,}065\ FeO \\ 0{,}520\ K_2O \end{array}\right\} 0{,}891\ Al_2O_3\ .\ 40{,}193\ SiO_2.$$

Die Feststellung des Einflusses der Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern erfolgte durch Vergleich von tonerdefreien Schmelzen mit tonerdehaltigen Gläsern analoger Zusammensetzung, gleichem Kieselsäuregehalt und entsprechender Basenzusammensetzung bei verschiedenen Schmelztemperaturen innerhalb der gebräuchlichen Glaszusammensetzungsgrenzen und zwar für Pegmatit I:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}4 - 0{,}5\ CaO \\ 0{,}6 - 0{,}5\ Na_2O \end{array}\right\} 2{,}6\ SiO_2$$

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}005 - 0{,}025\ MgO \\ 0{,}400 - 0{,}500\ CaO \\ 0{,}002 - 0{,}008\ FeO \\ 0{,}047 - 0{,}247\ NaKO \\ 0{,}287 - 0{,}546\ Na_2O \end{array}\right\} 0{,}05 - 0{,}263\ Al_2O_3\ .\ 2{,}6\ SiO_2$$

für Pegmatit II:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}4 - 0{,}6\ CaO \\ 0{,}6 - 0{,}4\ Na_2O \end{array}\right\} 2{,}5 - 3{,}0\ SiO_2$$

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}013 - 0{,}016\ MgO \\ 0{,}400 - 0{,}500\ CaO \\ 0{,}004 - 0{,}005\ FeO \\ 0{,}032 - 0{,}036\ K_2O \\ 0{,}340 - 0{,}550\ Na_2O \end{array}\right\} 0{,}055 - 0{,}067\ Al_2O_3\ .\ 2{,}5 - 3{,}0\ SiO_2.$$

Die durch Vergleich der verschiedenen Schmelzbarkeit der Versuchsgläser und ihrer Entglasungserscheinungen erzielten Ergebnisse sind: Der Gehalt an Tonerde wirkt in keinem einzigen Fall schädlich auf die Schmelzbarkeit der eben beschriebenen Gläser, vielmehr lassen sich nur günstige Wirkungen feststellen. Besonders auffallend ist das bei den Gläsern mit hohem Kalkgehalt, während Gläser mit hohem Alkaligehalt weder günstige noch schädliche Wirkungen beobachten lassen. Auch bei hohem Kieselsäuregehalt treten die günstigen Wirkungen der Tonerde auffallender hervor als bei niedrigem Kieselsäuregehalt. Die rein praktischen Folgerungen hieraus sind, da sowohl ein hoher Kieselsäure- als ein hoher Kalkgehalt eine Verbil-

ligung des Glassatzes bedeuten, eine leichtere und günstigere Verschiebung in dieser Richtung durch gleichzeitige Einführung eines geeigneten Tonerdegehaltes. Als Grenze des Tonerdezusatzes wurde 0,15 bis 0,20 Mol auf 1 RO ermittelt, übereinstimmend mit dem in der Praxis bereits eingeführten Tonerdegehalt des oben beschriebenen, bekannt guten belgischen Glases (RO . 0,174 Al_2O_3 . 3,004 SiO_2). Die damaligen Untersuchungen haben daher gezeigt, daß man bei Gläsern, die verhältnismäßig viel Kalk und Kieselsäure enthalten und daher entsprechend schwer schmelzen, Tonerde in geeigneter Form und Menge zusetzen muß, um den Schmelzpunkt herabzusetzen, bezw. daß man bei Gläsern, die Tonerde enthalten, verhältnismäßig mehr Kalk und Kieselsäure einführen und daher an dem teueren Alkali mehr sparen kann, als bei tonerdefreien Glassätzen. Diese Alkaliersparnis ist jedoch nicht die einzige, die die richtige Einführung von Tonerde in den Glassatz hervorruft, denn die geeignetste Form der Tonerdeeinführung ist der Pegmatit oder Feldspat, der stets neben der Tonerde noch billiges Alkali enthält. Auf dieser Tatsache baute sich die ganze Arbeit auf, denn es wurde, wie eingangs ausdrücklich betont, besonderer Wert darauf gelegt, nicht nur den Einfluß der Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern theoretisch festzustellen, sondern gleichzeitig den praktischen Wert dieser Untersuchung an konkreten Beispielen zu veranschaulichen. Daß die Einführung von billigem, reinem Alkali in den Glassatz in einer direkt verarbeitbaren Form stets erwünscht ist, war ohne weiteres klar, der bisherigen Verwendung von Pegmatiten, Feldspaten usw. stand aber die — wie hier nachgewiesen — irrtümliche Meinung entgegen, daß Tonerde im Glasfluß schädlich wirke. Dies ist wohl der Fall, wenn die geeignete Menge überschritten wird, bei Einhaltung der gefundenen Grenze aber treten nur vorteilhafte Wirkungen ein.

Den Abschluß meiner damaligen Untersuchungen bildet die Ausrechnung der Alkaliersparnis bei Benutzung eines deutschen Pegmatits, die trotz seines niedrigen Kaliumgehaltes von nur 1,89 v. H. in den verschiedenen Fällen zwischen 9,56 und 16,31 v. H. schwankt.

Mit der praktischen Lösung der gestellten Aufgabe war zunächst meine Arbeit erledigt, bis Springer in seiner Veröffentlichung „Einfluß der Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern“ in Nr. 45 der Keramischen Rundschau 1915, Seite 271 durch eine andere Beleuchtung der Fragestellung das Problem neu aufrollte und den von mir gefundenen Untersuchungsergebnissen der Schmelzpunktserniedrigung von Gläsern durch Zusatz geeigneter Mengen von Tonerde seine Ansicht entgegensetzte:

„Nicht der Einführung einer gewissen Menge von Tonerde

verdanken die Gläser ihre leichtere Schmelzbarkeit, sondern dem Umstande, daß bei diesen Schmelzen ein Teil des Sandes durch Pegmatit ersetzt wurde."

Begründet wird diese Ansicht mit der theoretischen Erwägung, daß die Glasschmelze in der Hauptsache eine Sandschmelze ist, weil das technische Glas durchschnittlich zu fast drei Vierteln aus der Kieselsäure des Sandes besteht; daß der Schmelzpunkt des reinen Quarzsandes erst bei etwa 1800° C liegt, während der eine Pegmatit nach meinen eigenen Angaben bereits für sich bei 1420° C schmilzt. Springer faßt seine Schlüsse folgendermaßen zusammen:

„Aus diesen beiden Ursachen erklärt sich wohl in richtiger Weise die leichtere Schmelzbarkeit der Gläser bei Verwendung von Pegmatit; nicht der Einführung von Tonerde an sich, sondern dem Gebrauch des leichter schmelzbaren und bereits alkalihaltigen Pegmatits verdankt das Glas seine bessere Schmelzbarkeit."

„Dazu kommt noch folgende Überlegung: Wenn Tonerde selbst wirklich die Schmelzbarkeit des Glases herabsetzen würde, dann müßte ein Glasgemenge offenbar umso leichter in Fluß kommen, je mehr Tonerde bezw. Pegmatit verwendet wird, ähnlich wie bei zunehmendem Alkalizusatz. Dem widersprechen aber die eigenen Versuche des Verfassers, denn bei höherem Gehalt an Pegmatit werden die Gläser schwerer schmelzbar, bezw. es verschwindet der Unterschied gegenüber den tonerdefreien Gläsern."

„Schließlich ist noch zu bemerken: Um die Behauptung aufstellen zu können, daß Tonerde bis zu einer gewissen Grenze das Glas leichter schmelzbar mache, hätte der Verfasser Versuche unter Zusatz von reiner Tonerde oder wenigstens reinem Kaolin machen sollen; auch möglichst alkaliarme oder tonerdereiche Kaolinsande — im Gegensatz zu dem verwendeten Feldspatsand — müßten hierzu einen geeigneten Rohstoff bilden. Solche Schmelzproben wären im Zusammenhang und der Ergänzung der bisherigen Untersuchungen jedenfalls sehr wertvoll und von großer praktischer Bedeutung; allein nach allen bisherigen glastechnischen Erfahrungen wird sich wohl herausstellen, daß die Tonerde in dieser Form das Glas schwerer schmelzbar macht."

Auf diesen theoretischen Teil der Springerschen Ausführungen habe ich zunächst sofort (ebenfalls in Nr. 45 der Keramischen Rundschau 1915, S. 272) gleichfalls theoretisch ausgeführt, daß ich mich

seinen Darlegungen über die Glasschmelze als „Sandschmelze“ anschließe und daß dies ein neuer guter Grund sei für die Verwendung von Pegmatiten in der Glasindustrie. (vgl. u.)

Dagegen wandte ich mich gegen seine Anschauungen über die Schmelzpunktserniedrigung von Glasflüssen durch Tonerde ganz allgemein, besonders gegen seine Ansicht, daß Tonerde in kleinen Mengen nicht die Eigenschaft zukommen könne, die Schmelzbarkeit des Glases herabzusetzen, denn „dann müßte ein Glasgemenge offenbar umso leichter in Fluß kommen, je mehr Tonerde bezw. Pegmatit verwendet wird, ähnlich wie bei zunehmendem Alkalizusatz“.

Gegen diese Ansicht Springers wandte ich mich, weil nach den allgemein geltenden chemischen Anschauungen zwischen je zwei schmelzbaren und in geschmolzenem Zustande mischbaren oder einander lösenden Körpern ein sogenannter eutektischer Punkt besteht, dessen Schmelzpunkt niedriger ist als die Schmelzpunkte der Einzelkörper. Unter Hinweis auf die Ausführungen des Sprechsaal-Kalenders 1915, S. 131 über die „Schmelzpunkte von Verbindungen und ihren eutektischen Gemischen“ habe ich dann aus dem genannten Buche S. 136 die Schmelzpunkte von Tonerde (2050° C), Kieselsäure (1685° C) und des Tonerde-Kieselsäure-Eutektikums [Eutektikum zwischen Sillimanit und Cristobalit mit 7,4 v. H. Al_2O_3 und 92,6 v. H. SiO_2] (1600°) angegeben und an diesem und den folgenden Beispielen von Lithiumsilikat, Calciumsilikat, Magnesiumsilikat und Mangansilikat zahlenmäßig gezeigt, wie der Eintritt der an sich am schwersten schmelzbaren Tonerde in die Verbindung anderer Silikate den Schmelzpunkt derselben herabsetzt.

Ein zweiter Teil der Springerschen Ausführungen (in der gleichen Nummer der Keramischen Rundschau) wendet sich gegen die von mir angegebenen Grenzen des gewöhnlichen Fensterglases:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}4 - 0{,}6\ CaO \\ 0{,}6 - 0{,}4\ Na_2O \end{matrix}\right\} 2{,}5 - 3{,}0\ SiO_2$$

und weist auf Grund der in der Glasindustrie gewöhnlich benutzten Tscheuschner'schen Formel nach, daß ein Teil dieser Gläser nicht als gut zu bezeichnen ist. Springer bemerkt dann aber sehr richtig:

> „Freilich werden in der Glasindustrie — und insofern hat der Verfasser mit seiner Behauptung schon recht — vielfach Gläser von abweichender Zusammensetzung, z. B. nach allen obigen Segerformeln erschmolzen“

und betont schließlich:

> „Freilich muß betont werden, daß alle diese Gläser durch

die Einführung der Tonerde, besonders bei hohem Gehalt, in ihrer Zusammensetzung ganz bedeutend verbessert wurden."

Hiermit greift er das wesentliche der Arbeit nochmals auf, deren Aufgabe zunächst eine rein praktische war. Die in obigen Segerformeln angegebenen Zahlen umfassen mit voller Absicht sehr weite Grenzen, die über das gute Mittelmaß hinausgehen, denn sie wurden auf Grund zahlreicher eigener Analysen und Literaturangaben gewählt, um die Untersuchung auf alle in der Industrie wirklich vorkommenden Gläser auszudehnen. Da es sich um eine praktische Arbeit handelt, war das berechtigt; das Gegenteil, die Durchführung der Versuche in einem theoretisch richtig auserwählten Beispiel, hätte zunächst keine allgemeine praktische Beweiskraft besessen. Wohl aber sind derartige Versuche im Anschluß an die damalige Arbeit von Wert, besonders auch zur endgültigen Klärung der Frage, die Springer in seiner neuen Erwiderung (Nr. 46 der Keramischen Rundschau 1915, S. 280) aufwirft:

„Die von Singer in seiner Entgegnung angeführten Anschauungen bezüglich des Schmelzpunktes von eutektischen Mischungen sind eine allgemein anerkannte Tatsache. Trotzdem ist es aber sehr fraglich, ob die für einfache Gemische geltenden Verhältnisse auch bei oft so komplizierten Stoffmengen, wie es das technische Glas ist, in ihrer Wirkung vollauf zur Geltung kommen. Ferner kann das nach meiner Ansicht, wie ich schon früher bemerkt habe, nur bewiesen werden durch Versuche mit reiner Tonerde oder wenigstens reinem Kaolin; erst solche Probeschmelzen können überzeugend wirken und hätten jedenfalls großen praktischen und theoretischen Wert. Es ist also wohl möglich, daß die Herabsetzung des Glasschmelzpunktes bei Verwendung von pegmatithaltigem Sand auch dem Einfluß der Tonerde infolge Bildung eines eutektischen Gemisches zuzuschreiben ist; sicherlich aber übt hierbei der Pegmatit selbst infolge seines eigenen niedrigen Schmelzpunktes und seines hohen Alkaligehaltes einen wesentlichen Einfluß aus."

Betrachtet man die beiden Erwiderungen Springers, so fallen folgende Widersprüche auf: Zuerst:

„Nicht der Einführung der Tonerde an sich, sondern dem Gebrauch des leichter schmelzbaren und bereits alkalihaltigen Pegmatits verdankt das Glas seine bessere Schmelzbarkeit."

später:

„Es ist also wohl möglich, daß die Herabsetzung des Glasschmelzpunktes bei Verwendung von pegmatithaltigem Sand

auch dem Einfluß der Tonerde infolge Bildung eines eutektischen Gemisches zuzuschreiben ist."

Ebensowenig stimmt die Äußerung der zweiten Erwiderung:

„Die von Singer in seiner Entgegnung angeführten Anschauungen bezüglich des Schmelzpunktes von eutektischen Mischungen sind eine allgemein anerkannte Tatsache"

trotz ihrer Einschränkung:

„Trotzdem ist es aber sehr fraglich, ob die für einfache Gemische geltenden Verhältnisse auch bei oft so komplizierten Stoffmengen, wie es das technische Glas ist, in ihrer Wirkung vollauf zur Geltung kommen"

mit der anfangs vertretenen Ansicht überein:

„Wenn Tonerde selbst wirklich die Schmelzbarkeit des Glases herabsetzen würde, dann müßte ein Glasgemenge offenbar umso leichter in Fluß kommen, je mehr Tonerde bezw. Pegmatit verwendet wird, ähnlich wie bei zunehmendem Alkalizusatz. Dem widersprechen aber die eigenen Versuche des Verfassers, denn bei höherem Gehalt an Pegmatit werden die Gläser schwerer schmelzbar, bezw. es verschwindet der „Unterschied gegenüber den tonerdefreien Gläsern."

Gegen die hier ausgeführten Springer'schen Anschauungen wende ich mich mit folgender Erwägung: Gerade die Erscheinung, daß der Zusatz eines an sich schwer schmelzbaren Stoffes in geringen Mengen die Schmelzung einer festen Lösung erleichtert und sie bei Zusatz größerer Mengen — bei Überschreitung des eutektischen Punktes — wieder erschwert, ist das typische Merkmal für eutektische Mischungen.

Der endgültige Nachweis, daß Tonerde diesem allgemein gültigen Gesetz entspricht und zwar nicht nur in Einzelfällen einfacher Gemische, sondern auch „bei den oft so komplizierten Stoffmengen, wie es das technische Glas ist, in ihrer Wirkung vollauf zur Geltung kommt", wird, genau den Anregungen Springers folgend, in den hier beschriebenen Versuchen geführt. Es werden Versuchsschmelzen hergestellt — von tonerdefreien Gläsern ausgehend — mit steigenden Tonerdemengen, die in Form von Zettlitzer Kaolin bezw. Aluminiumhydroxyd in den Versatz eingeführt werden. Den Ausgang bilden zwei tonerdefreie Vergleichsgläser, gleichen Kieselsäure- und verschiedenen Alkali- und Kalkgehaltes:

1) $\left.\begin{matrix} 0{,}5\ CaO \\ 0{,}5\ Na_2O \end{matrix}\right\} 3{,}0\ SiO_2$

2 und 11) 0,5 CaO, 0,5 Na_2O } 0,05 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2

3 und 12) 0,5 CaO, 0,5 Na_2O } 0,10 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2

4 und 13) 0,5 CaO, 0,5 Na_2O } 0,15 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2

5 und 14) 0,5 CaO, 0,5 Na_2O } 0,20 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2

6) 0,6 CaO, 0,4 Na_2O } 3,0 SiO_2

7 und 15) 0,6 CaO, 0,4 Na_2O } 0,05 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2

8 und 16) 0,6 CaO, 0,4 Na_2O } 0,10 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2

9 und 17) 0,6 CaO, 0,4 Na_2O } 0,15 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2

10 und 18) 0,6 CaO, 0,4 Na_2O } 0,20 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2

Versätze:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kalkspat	50	50	50	50	50	60	60	60	60	60
Soda, wasserfrei	53	53	53	53	53	42	42	42	42	42
Aluminiumhydroxyd	—	8	16	23	31	—	8	16	23	31
Quarz	181	181	181	181	181	181	181	181	181	181
	284	292	300	307	315	283	291	299	306	314

Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18
Kalkspat	50	50	50	50	60	60	60	60
Soda, wasserfrei	53	53	53	53	42	42	42	42
Zettlitzer Kaolin, roh	13	26	39	52	13	26	39	52
Quarz	175	169	163	157	175	169	163	157
	291	298	305	312	290	297	304	311

Die Durchführung dieser Versuche erfolgte in gleicher Weise wie früher: die einzelnen Schmelzsätze wurden zusammengewogen, trocken innig gemischt und in einzelnen Versuchskapseln zur Schmelzung gebracht. Um hierbei beobachten zu können, wie die Schmelzung erfolgt, wurden von jedem Glassatz drei verschiedene Kapseln verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und zwar wurde hierfür die Schmelztemperatur der Segerkegel 7, 12 und 16 gewählt. Auf diese Weise kann man den Schmelzprozeß jedes einzelnen Glases für sich auch nachträglich noch beobachten.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind: die tonerdefreien Schmelzen 1 und 6 sind die schwerstschmelzbaren und zwar ist die Schmelze 6 noch etwas schwerer schmelzbar als 1. Der Eintritt von Tonerde macht beide Gläser leichter schmelzbar und zwar ist schon der Eintritt von 0,05 Al_2O_3 auf 1 RO . 3 SiO_2 auffallend charakteristisch. Mit der allmählichen Steigerung des Tonerdegehaltes bis 0,20 Al_2O_3 auf die genannte Segerformel tritt eine stetige Verbesserung der Schmelzbarkeit ein. Die obigen Versuche haben daher die zulässige Tonerdegrenze noch nicht überschritten. Die Einführungsform der Tonerde als Aluminiumhydroxyd oder als Zettlitzer Kaolin ist für die erkennbare Schmelzpunktserniedrigung belanglos, d. h. die Sinterung und Schmelzung der einzelnen Gemische wird in den Grenzen der technischen Beobachtungsmöglichkeiten in gleicher Weise beschleunigt, gleichgültig in welcher Verbindung die Tonerde in dem Ausgangsversatz enthalten ist. Lediglich die Tonerdemenge ist von sichtbarem Einfluß auf den Schmelzvorgang, die Form ist hierbei nicht von Belang.

Zur Erklärung dieses Vorgangs muß man sich den Schmelzvorgang, im Gegensatz zu den Anschauungen Springers, denen ich mich ursprünglich auch angeschlossen habe, nicht vorwiegend als „Sandschmelze" vorstellen, sondern zu allernächst als chemische Reaktion. Springer meint:

> „Die Glasschmelze ist der Hauptsache nach eine Sandschmelze, besteht doch auch das technische Glas durchschnittlich zu fast drei Vierteln aus der Kieselsäure des Sandes. Allein nur in den seltensten Fällen wird Sand allein zu einem Glase verschmolzen (Quarzglas), weil er zu schwer schmelzbar ist, denn der Schmelzpunkt für reinen Quarzsand, wie z. B. Hohenbockaer Sand, liegt erst bei etwa 1800°; deshalb werden gewöhnlich Alkalien, Erdalkalien usw. als Flußmittel zugesetzt."

Im Gegensatz hierzu wird der Vorgang der Glasschmelze charakteristischer wohl dargestellt als chemische Reaktion der innigst gemischten Glasrohstoffe Kieselsäure, Alkali, Kalk usw. zunächst an den Berührungsstellen der verschiedenen Reagentien bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur. Ich verweise hierzu auf die Arbeit Pukalls über „Anorganische Synthesen" (Silikatzeitschrift 2. Jahrgang 1914, Heft 4, 5 und 6), in der nachgewiesen wurde, daß Kieselsäure bereits bei 950° C mit den meisten Basen in Reaktion tritt. Bei den weiter unten beschriebenen Glasschmelzversuchen Nr. 19 und 20 wurde eine weitgehende Frittung sogar schon bei etwa 750° C beobachtet. Bei der normalen Glasschmelze wird man daher den Beginn der Reaktion wohl allgemein auch bereits unter 1000° C anzunehmen haben,

derart, daß die einzelnen Körner der verschiedenen Stoffe an ihren Berührungsstellen miteinander in Reaktion treten. Zunächst werden dadurch wohl alle möglichen Verbindungen, bezw. feste Lösungen der aufeinander reagierenden Körper gebildet, die von der endgültigen Zusammensetzung des Glases wohl weit entfernt sind, je nachdem an der einen oder anderen Stelle gewisse der Glasrohstoffe im Überschuß vorhanden sind. Bei steigender Temperatur greifen diese schon gebildeten Verbindungen, eventuell unter teilweiser Schmelzung, den noch unberührten Kern der einzelnen Körner immer mehr und mehr an, und die allmähliche gegenseitige Lösung erfolgt unter Ausgleich der lokalen Differenzen zum Glasfluß.

Diese chemische Verbindung der einzelnen Gemengteile des Glassatzes mit einander wird nun in gleicher Weise unter 1000° C beginnen, wenn die Kieselsäure nicht als Quarzsand, sondern zum Teil oder ganz in Form von Pegmatit in den Versatz eingeführt wird. Und bei Annahme des Reaktionsbeginnes unter 1000° C ist es ziemlich unerheblich, ob der Hauptbestandteil des Versatzes für sich allein bei 1400° C oder bei 1800° C schmelzen würde. Daher erwies es sich äußerlich auch als vollkommen belanglos, ob die Tonerde in einer Verbindung in das Glasgemenge eingeführt wurde, die leichter, gleich oder schwerer schmelzbar ist als reine Kieselsäure. Aus diesem Grunde ergaben auch die von Springer als beweiskräftig vorgeschlagenen Versuche der Einführung der Tonerde in den Glassatz in Form von Aluminiumhydroxyd bezw. reinem Kaolin ebenso Schmelzpunktserniedrigungen desselben, wie bei Verwendung von Pegmatit, obwohl der Eigenschmelzpunkt des Pegmatits bei 1400° C unter dem bei etwa 1800° C schmelzenden Quarz liegt, Zettlitzer Kaolin ungefähr den gleichen Schmelzpunkt wie Quarz besitzt und reine Tonerde erst bei etwa 2050° C schmilzt. Die Hauptsache ist, wie die gegenseitige Lösung der gemengten Rohstoffe an sich von statten geht. Hierbei spielt die Art der Bestandteile, die Feinheit ihrer Mahlung und die Innigkeit ihrer Mischung unter Voraussetzung von sonst gleichartiger und richtiger Handhabung neben dem Wärmeverbrauch die größte Rolle.

Über den Wärmeverbrauch schreibt Springer:

„Zudem ist zu bedenken, daß der Pegmatit bereits eine gewisse Menge von Alkalien enthält, so daß also schon ein Teil der für das zu schmelzende Glas nötigen Alkalien mit der Kieselsäure verbunden ist. Es müssen also weniger Alkalien in Form von Soda, Sulfat oder Pottasche erst mit dem Sande verschmolzen werden. Da nun aber bekanntlich gerade dieser Vorgang einen großen Teil der Glasschmelzhitze verbraucht, so kann dieselbe bei Verwendung des

Pegmatits, wobei der Alkalizusatz verringert ist, bedeutend niedriger gehalten werden, d. h. das Glasgemenge wird auch aus diesem Grunde leichter schmelzbar."

Springer nimmt hierbei an, daß zum Vollzuge der chemischen Reaktion: $Na_2O + CaO + 6\ SiO_2 = Na_2\,Ca\,Si_6\,O_{14}$ (amorph) Wärme verbraucht wird, diese Reaktion also endotherm erfolgt. Diese Annahme ist, wie im folgenden ausgeführt wird, irrtümlich.

Die allgemeine chemische Erfahrung hat gelehrt (vgl. Hollemann „Unorganische Chemie" 7. Auflage, 1909, S. 139), daß bei weitaus den meisten chemischen Vorgängen Wärme entwickelt und nur in einer viel geringeren Anzahl von Fällen Wärme gebunden wird. Besonders über die „Thermochemie der Kieselsäure und der Silikate" hat Mulert in der „Zeitschrift für Anorganische Chemie" (1912, S. 198—240) seine wertvolle Arbeit veröffentlicht. Ich entnehme derselben den hier besonders interessierenden Abschnitt (S. 237):

„In Tabelle 20 sind die sämtlichen in den vorangehenden Untersuchungen bestimmten Bildungs- und Kristallisationswärmen der Silikate zusammengestellt."

„Daneben sind (mit stehendem Kreuz bezeichnet) noch mehrere, den Bestimmungen Tammans (Tamman: „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen".) entnommene Kristallisationswärmen von Silikaten angeführt."

Tabelle 20.

Mineral	Bildungswärme für 1 Mol in Kal	Bildungswärme für 1 g in Kal	Kristallisationswärme für 1 Mol in Kal	Kristallisationswärme für 1 g in Kal
Natriumsilikat	+ 97,85	+ 0,800	—	—
Calciummetasilikat	+ 15,2	+ 0,129	—	—
Eisenmetasilikat	+ 10,0	+ 0,0757	—	—
Manganmetasilikat	+ 5,4	+ 0,0411	+ 8,52	+ 64,9
Zinkorthosilikat	— 23,74	— 0,106	+ 9,04	+ 40,5
Zinkmetasilikat	+ 2,49	+ 0,0175	—	—
Diopsid	—	—	+ 20,18†	+ 93†
Leucit	+ 101,6	+ 0,257	+ 11,38†	+ 26†
Mikroklin	+ 104,2	+ 0,187	+ 46,33†	+ 83†
Adular	+ 131,2	+ 0,235	+ 55,72	+ 99,8
Eläolith	—	—	—	+ 73†
Analcim	+ 85,22	+ 0,215	—	—
Natrolith	+ 95,76	+ 0,277	—	—
Heulandit	+ 59,44	+ 0,114	—	—

„Außerdem sind noch die von Le Chatelier [Compt. rend. 120 (1895)] nach der früher beschriebenen Methode bestimmten Bildungswärmen der Silikate von Ca, Fe und Mn wiedergegeben."

„Wir sehen, daß die Bildungswärmen für 1 g der Aluminiumsilikate, mit Ausnahme des Heulandits, keine sehr großen Unterschiede aufweisen; sie schwankt etwa um den Wert 220 Kal für 1 g. Der wechselnde Kieselsäuregehalt scheint also keinen größeren Einfluß auf die Bildungswärme der Aluminiumsilikate auszuüben. Auffallend ist der Unterschied in den Bildungswärmen des Adulars und des ihm chemisch gleichen Mikroklins. Die Annahme, daß der Adular als ein Kryptomikroklin aufzufassen sei, erscheint hiernach, wenn die Lösungswärmen richtig bestimmt sind, wenig berechtigt."

„Wir können mit Hilfe dieser Bildungs- und Kristallisationswärmen die Temperatursteigerungen berechnen, die bei der Bildung bezw. Kristallisation der in Tabelle 20 angeführten Silikate eintreten würden. Wir wollen dabei die Annahme machen, daß die Bildung bezw. Kristallisation so schnell verläuft, daß ein merklicher Temperaturabfluß währenddessen nicht stattfinden kann. Wir erhalten dann die folgenden Werte:

Tabelle 21.

Mineral	Spez. Wärme	Temperatursteigerung bei der Bildung	Temperatursteigerung bei der Kristallisation
Mangansilikat	0,17	—	+ 350°
Zinkorthosilikat	0,14	— 750°	+ 300°
Zinkmetasilikat	0,16	+ 100°	—
Mikroklin	0,183	+ 1000°	+ 450°
Adular	0,183	+ 1300°	+ 550°

„Die spezifischen Wärmen beziehen sich auf Zimmertemperatur und sind beim Mangansilikat sowie bei den Zinksilikaten nach dem Kopp'schen Gesetz berechnet."

„Die spezifische Wärme des Mikroklins ist gleich der des Adulars angenommen."

„Es würden sich also bei der Reaktion zwischen Kieselsäureanhydrid und Oxyden, sowie bei der Vermengung saurer und basischer Silikate recht beträchtliche Wärmetönungen ergeben, wenn die betreffenden Reaktionen nur schnell genug verlaufen würden."

Die folgende Aufstellung vergleicht die Zusammensetzung der

von Mulert untersuchten Silikate mit den Zusammensetzungen gebräuchlicher Gläser:

		Bildungswärme für 1 Mol in Kal
Natriumsilikat	Na_2O . SiO_2	+ 97,85
Calciummetasilikat	CaO . SiO_2	+ 15,2
Eisenmetasilikat	FeO . SiO_2	+ 10,0
Manganmetasilikat	MnO . SiO_2	+ 5,4
Zinkorthosilikat	$2\ ZnO$. SiO_2	— 23,74
Zinkmetasilikat	ZnO . SiO_2	+ 2,49
Leucit	K_2O . Al_2O_3 . $4\ SiO_2$	+ 101,6
Mikroklin	K_2O . Al_2O_3 . $6\ SiO_2$	+ 104,2
Adular	K_2O . Al_2O_3 . $6\ SiO_2$	+ 131,2
Analcim	Na_2O . Al_2O_3 . $4\ SiO_2$	+ 85,22
Natrolith	Na_2O . Al_2O_3 . $3\ SiO_2$	+ 95,76
Heulandit	CaO . Al_2O_3 . $6\ SiO_2$	+ 59,44
Gläser	Na_2O, CaO . $6\ SiO_2$	?
	K_2O, CaO . $6\ SiO_2$	?
	Na_2O, CaO . $0{,}2\ Al_2O_3$. $6\ SiO_2$	?

Betrachtet man die verschiedenen chemischen Zusammensetzungen der von Mulert untersuchten Silikate und ihrer Bildungswärmen, so ist festzustellen, daß nur die Bildung des Zinkorthosilikats endotherm verläuft und daß bei der Entstehung sowohl von Natriummetasilikat und Calciummetasilikat, als auch der höher silicierten Natrium-, Kalium- und Calcium-Tonerdesilikate Wärme frei wird. Diese Reaktionen verlaufen also exotherm. Mulert schreibt darüber:

„Wir sehen, daß die Bildungswärmen pro 1 g Aluminiumsilikate, mit Ausnahme des Heulandits, keine sehr großen Unterschiede aufweisen; sie schwankt etwa um den Wert 220 Kal pro 1 g. Der wechselnde Kieselsäuregehalt scheint also keinen größeren Einfluß auf die Bildungswärme der Aluminiumsilikate auszuüben."

Aus diesen Spezialuntersuchungen Mulerts und seinen Ausführungen, sowie der allgemeinen chemischen Erfahrung, daß die weitaus größte Zahl der chemischen Vorgänge mit einer Wärmeentwickelung verbunden ist, darf der Schluß gezogen werden, daß auch die folgenden Reaktionen:

$$Na_2O + CaO + 6\ SiO_2 = Na_2\,Ca\,Si_6\,O_{14}\ \text{(glasig amorph)} + x\ \text{Kal.}$$
$$K_2O + CaO + 6\ SiO_2 = K_2\,Ca\,Si_6\,O_{14}\ \text{(glasig amorph)} + y\ \text{Kal.}$$
$$Na_2O + CaO + 6\ SiO_2 + m\ Al_2O_3 = Na_2\,Ca\,Si_6\,O_{14}\ (m\ Al_2O_3)\ \text{(gl. am.)} + z\ \text{Kal.}$$

exotherm verlaufen, daß bei der Entstehung der gebräuchlichen Alkalikalk- und Alkalikalktonerdegläser Wärme frei wird.

Dies widerspricht wohl dem äußeren Anschein der technischen Entstehung des Glases, doch ist die Notwendigkeit der äußeren Wärmezufuhr zur Glasbildung durchaus kein Beweis, daß die chemische Verbindung der Glasbestandteile an sich unter Wärmeverbrauch erfolgt oder gar, wie Springer meint:

> „bekanntlich einen großen Teil der Glasschmelzhitze verbraucht."

Die Erhitzung des Glasgemenges ist notwendig zur Erreichung der Mindesttemperatur, bei der die chemische Reaktion merklich beginnt. In Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie, 11. Auflage ist in der Einleitung auf S. 16 unter den „Bedingungen des chemischen Umsatzes; thermochemische Erscheinungen" folgendes hierüber gesagt, was gerade die Reaktion der Glasbildung vom allgemein chemischen Standpunkt gut veranschaulicht:

> „Körper, die chemisch auf einander wirken sollen, müssen vor allem in innigste Berührung mit einander gebracht werden, da eine chemische Wirkung in die Ferne niemals stattfindet. Bei festen Körpern ist die zum vollständigen chemischen Umsatze nötige innige Berührung durch bloßes mechanisches Vermischen gewöhnlich nicht zu erreichen; man erzielt sie alsdann dadurch, daß man die Körper, oder wenigstens einen davon, durch Schmelzen oder durch Auflösen in einem Lösungsmittel verflüssigt. Daher auch der alte Satz: corpora non agunt nisi fluida. In sehr vielen Fällen findet aber auch bei der innigsten Berührung der chemische Umsatz nicht statt. Um ihn zu veranlassen, muß noch ein äußerer physikalischer Anstoß durch Licht, durch Elektrizität, durch Veränderung des Druckes (Spring, van't Hoff) und vor allem der Temperatur hinzukommen. So sind z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur völlig indifferent gegen einander, trotzdem sie sich als Gase so vollkommen wie möglich mit einander mischen lassen. Erst wenn sie erhitzt werden, vereinigen sie sich — von ung. 200° ab langsam, gegen 700° unter heftiger Explosion — zu Wasser."

Nach einer Zusammenstellung bei van't Hoff (Chem. Dynamik S. 225) bringt in der Regel eine Temperatursteigerung von 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich.

Dies veranschaulicht auch die notwendige äußere Wärmezufuhr über den Beginn der Reaktion hinaus, der, wie ich oben be-

schrieb, bereits unter 1000° C liegt. Besonders notwendig erscheint diese Wärmezufuhr von außen, wenn man sich den besonderen Vorgang der Glasschmelze, wie er oben bereits geschildert wurde, vor Augen hält und ihn mit den hier wiedergegebenen allgemeinen Bedingungen chemischer Versätze vergleicht. Die für den Eintritt chemischer Reaktionen erforderliche innigste Mischung und Berührung der Reaktionskomponenten wird beim Glassatz schon deshalb nicht erreicht, weil die Rohstoffe im allgemeinen nicht die dazu nötige feinste Mahlung besitzen. Dem Verlauf der Reaktion ist eine dauernde Temperatursteigerung auch deshalb von Nutzen, weil die sich an den Berührungsstellen der einzelnen Glasrohbestandteile bei Reaktionsbeginn bildenden Silikate hierdurch zum Schmelzen gebracht werden und in geschmolzenem Zustande auf die nicht verbundenen Körner lösend wirken.

Während so die notwendige äußere Wärmezufuhr erklärt ist, muß man annehmen, daß die chemische Reaktion der Glasbildung selbst unter W ä r m e a b g a b e erfolgt. Der chemische Umsatz und seine Wärmetönung verläuft jedoch so langsam, daß eine Temperaturerhöhung durch die chemische Vereinigung der einzelnen Bestandteile bisher noch nicht beobachtet wurde. Dies mag einesteils darauf zurückzuführen sein, daß bisher hierauf noch gar nicht geachtet wurde, daß andererseits aber der allgemeine Temperaturstrahlungsverlust so beträchtlich ist, daß auch aus diesem Grunde zu seinem Ausgleich die geschilderte ständige Wärmezufuhr von außen notwendig ist. Mulert schreibt darüber:

> „Wenn die betreffenden Reaktionen nur schnell genug verlaufen würden, würden sich bei der Reaktion zwischen Kieselsäureanhydrid und Oxyden, sowie bei der Vermengung saurer und basischer Silikate recht beträchtliche Wärmetönungen ergeben."

Die dauernde Wärmezufuhr beschleunigt in der theoretisch geschilderten Weise sowohl den Vorgang der chemischen Reaktion und ist auch notwendig für die zur Glasbildung erforderlichen physikalischen Vorgänge der Glasläuterung, Entstehung einer bestimmten Viskosität usw.

Da die genauen Wärmetönungen bei der Bildung technischer Gläser noch nicht bestimmt sind, läßt sich auch gar nicht angeben, welche Wärmetönungsunterschiede bei der Bildung von Gläsern aus Alkali, Kalkspat, Quarz und Tonerdeanhydrid einerseits und Feldspat, Alkali, Kalk und Quarz andererseits entstehen, welche von den beiden Reaktionen mehr Wärme entwickelt. Auf Grund der obigen theoretischen Ausführungen dürfte wohl — im direkten Gegensatz zu den

Springer'schen Anschauungen — die Reaktion der einfachen Bestandteile eine größere Wärmeentwickelung aufweisen, als die Glasbildung aus bereits chemisch miteinander verbundenen Bestandteilen — z. B. in Form von Feldspat — weil bereits die Bildung von Feldspat exotherm verläuft

[Mulert: $K_2O + Al_2O_3 + 6\ SiO_2 = K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ (Adular, kristallisiert) + 131,2 Kal.] und diese Bildungswärme ganz oder teilweise (weil man die Glasbildungsreaktion nicht über den Umweg der Feldspatentstehung annehmen darf) von der Gesamtbildungswärme des Glases in Abzug gebracht werden muß. Da aber, wie schon gesagt, genaue Untersuchungen auf diesem Gebiet noch nicht vorliegen, sind diese Erwägungen ohne praktische Bedeutung, besonders auch deshalb, weil man wohl annehmen muß — zunächst auch noch nicht durch Zahlen belegt — daß die Bildungswärme der verschiedenen Gläser, gleichgültig ob sie durch Reaktion der Einzelbestandteile ihren theoretischen Höchstwert erreicht oder durch Verwendung bereits chemisch miteinander verbundener Rohstoffe darunter bleibt, ganz erheblich hinter der von außen zugeführten Wärmemenge zurücksteht.

Aus diesem Grunde erscheint es praktisch immer noch am zweckmäßigsten, die Tonerde in den Glassatz in Form von Feldspat oder Pegmatit einzuführen, weil man auf diese Weise gleichzeitig billiges Alkali erhält. Trotzdem ist Springer beizupflichten, wenn er in seinem Vorschlag der neuen Versuche betonte, sie „hätten jedenfalls großen praktischen und theoretischen Wert". Denn durch die Verbesserung des Glassatzes durch die direkte Einführung von Kaolin ist erwiesen, wie überflüssig die häufige Waschung von Glassanden zum Zwecke der Entfernung der letzten Spuren von Kaolin ist. Die Versuche haben daher die Möglichkeit einer weiteren Verbilligung neben gleichzeitiger Verbesserung gezeigt.

Die praktischen Versuche haben nun neuerdings bewiesen, daß Tonerde an sich geeignet ist, in entsprechenden Mengen in den Glassatz eingeführt, diesem leichtere Schmelzbarkeit zu verleihen und daß erst bei Überschreitung des eutektischen Punktes ihre Schwerschmelzbarkeit zur Geltung kommt.

Um den Nachweis der allgemeinen Gültigkeit der Schmelzpunktserniedrigungen von Trisilikaten durch die Einführung geeigneter Mengen von Tonerde noch zu erweitern und zu beweisen, daß die Einschränkung Springers:

„Trotzdem ist es aber sehr fraglich, ob die für einfache Gemische geltenden Verhältnisse auch bei oft so komplizierten

Stoffmengen, wie es das technische Glas ist, in ihrer Wirkung vollauf zur Geltung kommen."

nicht zu Recht besteht, wurde noch ein verhältnismäßig komplizierter zusammengesetztes, tonerdefreies Glas hergestellt und mit einer analogen, tonerdehaltigen Schmelze verglichen:

19). 0,2 Na_2O, 0,3 K_2O, 0,1 MgO, 0,2 CaO, 0,1 SrO, 0,1 BaO } 3,0 SiO_2

20). 0,2 Na_2O, 0,3 K_2O, 0,1 MgO, 0,2 CaO, 0,1 SrO, 0,1 BaO } 0,15 Al_2O_3 . 3,0 SiO_2.

Versätze:

Nr.	19	20
Soda, wasserfrei	21	21
Salpeter	61	61
Magnesit	8	8
Kalkspat	20	20
Strontiumkarbonat	15	15
Bariumkarbonat	20	20
Tonerdehydrat	—	23
Quarz	181	181
	326	349

Die Versuchsdurchführung erfolgte, wie bei den früheren Schmelzen, genau nach der obigen Schilderung und lieferte auch hier das erwartete Ergebnis der Schmelzpunktserniedrigung durch die Tonerdeeinführung.

Um etwaige Einwände gleich vorweg zu beantworten, betone ich, daß ich mir hierbei natürlich vollkommen darüber klar bin, daß die Zusammensetzung dieser beiden Versuchsschmelzen nicht gebräuchlichen Gläsern entspricht, auch nicht die tonerdefreie Schmelze, daß die Einführung von Strontium und Barium in den Glassatz selten ist und nur gewissen Spezialgläsern dient, und daß die Verwendung von Magnesium in normalen Gläsern mit Recht abgelehnt wird. Die beiden Schmelzen sollen auch gar nicht ein schönes Schulbeispiel vorführen — dafür genügen wohl die praktischen Schmelzen mit zwei verschiedenen Pegmatiten und die theoretischen Gläser mit Tonerdehydrat und Kaolin —, sondern es soll gerade an einem ausgesucht

komplizierten Beispiel bewiesen werden, daß die Schmelzpunktserniedrigung von Trisilikatgläsern durch die Einführung geringer Mengen von Tonerde die Regel ist. Gegen die oben wiedergegebene Einschränkung Springers richten sich die Versuche, und ihr Ergebnis beweist nur die Gültigkeit einer allgemeinen chemischen Regel in einem Sonderfall.

Da die Versuche nur mit Trisilikaten durchgeführt wurden, kann die gefundene Tonerdegrenze natürlich auch nur für diese Schmelzen Anspruch auf Genauigkeit haben. Es ist nicht zu bezweifeln, daß die Einführung geringer Mengen von Tonerde auch in anders zusammengesetzten tonerdefreien Gläsern eine Schmelzpunktserniedrigung herbeiführen wird, z. B. in Bleikristall-, Phosphat-, Borat- usw. Gläsern, wobei aber die Frage sonstiger Eigenschaftsverbesserungen oder -Verschlechterungen als nicht geprüft hier vollkommen offen bleiben muß. Ebenso wird man wohl annehmen müssen, daß zur Erzielung des eutektischen Punktes, der größten Schmelzpunktserniedrigung, in jedem Sonderfall verschiedene Tonerdemengen notwendig sein werden. Zur Veranschaulichung dieser Annahme verweise ich auf den Abschnitt „Schmelzen“ im Sprechsaalkalender 1917, S. 140—142 und gebe den Schlußsatz desselben (S. 142) wieder:

> „Bezüglich des Auftretens von eutektischen Mischungen faßt Vogt seine Beobachtungen folgendermaßen zusammen: Mineralien mit hohem Schmelzpunkt und relativ großer latenter Schmelzwärme zeigen ein Eutektikum, welches näher bei dem schwerer schmelzbaren Bestandteil liegt. Ist die Differenz zwischen den Schmelzpunkten groß, dann liegt das Eutektikum näher bei der leichter schmelzbaren Substanz. Bei Mineralien von annähernd gleichem Schmelzpunkt liegt die eutektische Mischung etwa in der Mitte. Das Eutektikum nähert sich mehr der leichter schmelzbaren Komponente, wenn diese ein hohes, die andere dagegen ein niedrigeres Molekulargewicht besitzt.“

Auf Grund des letzten Satzes kann man z. B. wohl annehmen, daß die leichtflüssigen Bleikristallgläser verhältnismäßig nur sehr geringer Mengen von Tonerde bedürfen, um den zwischen beiden bestehenden eutektischen Punkt zu erreichen, und daß dieser eutektische Punkt sehr nahe bei dem Schmelzpunkt des tonerdefreien Bleiglases liegt. Dann dürften aber auch schon Mengen von Tonerde, die in Alkalikalkgläsern noch Schmelzpunktserniedrigungen hervorrufen, in Bleikristallgläsern bereits Schmelzpunktserhöhungen erzeugen. Wie aber schon gesagt, können genaue Angaben hierbei, wie auch bei anderen Spezialgläsern, die Phosphorsäure, Borsäure usw. enthalten, lediglich auf Grund exakter Versuche ausgeführt werden.

Einen zusammenfassenden Bericht über die Einwirkung von Tonerde auf Gläser gibt Springer in dem von ihm herausgegebenen Glasindustriekalender 1917 (dat. Zwiesel, den 1. 12. 1916) (Verlag Friedrich Otto Müller in Altenburg S.-A.), der sich in den gleichen Bahnen bewegt:

„Tonerde ist Aluminiumoxyd (Al_2O_3); die modernen Anschauungen gehen dahin, daß die Tonerde das Glas widerstandsfähig macht gegen Chemikalien (daher Verwendung für Flaschenglas, Geräteglas usw.) und der Entglasung und somit dem Rauh- und Mattwerden des Glases entgegenwirkt (bekanntes Beispiel das Thüringer Glas, welches seine gute Verarbeitungsfähigkeit, besonders die Nichtentglasung vor der Lampe dem Tonerdegehalt (3,66 v. H.) des Martinrodaer Sandes verdankt); andererseits macht Tonerde in größerer Menge das Glas schwer schmelzbar, dagegen soll sie in kleinen Mengen sogar die Schmelzbarkeit erleichtern, was eine Untersuchung „Über den Einfluß von Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Gläsern" von Dr. F. Singer (Keramische Rundschau 1915, Nr. 12, 14, 17, 18) beweisen will. Singer hat zahlreiche Probeschmelzen gemacht mit zwei tonerdehaltigen Pegmatiten, d. i. ein alkali- und tonerdehaltiger „Sand", und dabei gefunden, daß Gläser bis zu einem gewissen niedrigen Tonerdegehalt leichter schmelzen als tonerdefreie Gläser, wodurch man verhältnismäßig mehr Kalk und Sand einführen und an den teueren Alkalien sparen kann. Dr. L. Springer spricht dagegen die Meinung aus (Entgegnung in der Keramischen Rundschau 1915, Nr. 45), daß die leichtere Schmelzbarkeit dieser Gläser nicht durch die Einführung der Tonerde verursacht wird, sondern durch die Verwendung von Pegmatit statt Sand, welch ersterer an sich leichter schmilzt und einen gewissen Alkaligehalt hat; um die Einwirkung der Tonerde sicher festzustellen, hätte nicht Pegmatit, sondern reine Tonerde oder wenigstens Kaolin verwendet werden sollen. Diesen Ausführungen gegenüber hält aber F. Singer seine Meinung aufrecht (ebenda), mit dem Hinweis darauf, daß Tonerde bis zu einem gewissen Grade den Schmelzpunkt des Sandes erniedrigt (Bildung eines sog. eutektischen Gemisches)."

Ganz allgemeine Vergleichsmöglichkeiten mit den Gläsern bieten die keramischen Glasuren, die den ersteren chemisch und physikalisch so nahe verwandten Körper, deren Unterschiede sich hauptsächlich auf ihrer verschiedenen Formgebung aufbauen. Gläser und Glasuren sind Verbindungen von Kieselsäure, teilweise auch Borsäure und Phosphorsäure mit basischen Oxyden. Beide entstehen auf

feurigflüssigem Wege und sind im Zustande der Überschmelzung amorph und durchsichtig. Diese wertvolle Eigenschaft der Kieselsäure und in geringerem Maße auch der Borsäure und Phosphorsäure, Metalloxyde zu klarer Schmelze zu lösen und in übersättigter Lösung mit ihnen in Form unterkühlter Flüssigkeiten von sehr großer innerer Reibung zu erstarren, ist gleichmäßig die wissenschaftliche Grundlage sowohl der Glas-, als auch der Glasurbildung. Auf Grund dieser Analogien sind Rückschlüsse von Glaseigenschaften auf Glasuren und umgekehrt berechtigt, wenn man sich dabei stets die vollkommen verschiedenen Methoden der Herstellung und Formgebung vor Augen hält und die Grenzen der verschiedenen Zusammensetzung, die durch die wechselnden Zwecke, Verwendungen, Brenntemperaturen usw. bedingt sind, berücksichtigt. Vergleichbar sind chemische Reaktionen und physikalische Erscheinungen, und diese Vergleiche, soweit es sich um Untersuchungen des Einflusses von Tonerde auf die Schmelzbarkeit von Glasuren, sowie um direkt angrenzende Versuche handelt, sind hier von Interesse. Da die Grenzen der Zusammensetzungen bei keramischen Glasuren außerordentlich umfangreicher sind als bei Gläsern und über die Glasurbildung schon viel gearbeitet wurde, finden sich auf diesem Gebiet auch schon viele umfangreiche Beobachtungen über den Einfluß von Tonerde. Einige davon, die von Interesse für die Gesamtfrage erscheinen, sollen hier besprochen werden.

Zunächst eine Arbeit Segers "Über bleifreie Glasuren" (Tonindustriezeitung 1889, S. 523, Gesammelte Schriften 1908. Zweite Auflage, S. 362). Seger unternimmt darin planmäßige Versuche zur Herstellung blei- und barytfreier Alkalikalktonerdeglasuren bei Brenntemperaturen bis zu 1050° C und kommt dabei zu bemerkenswerten Beobachtungen über den Einfluß von Tonerde auf die „Glasigkeit" von Glasuren. Die Versuchsreihe beginnt mit dem höchsten zulässigen Alkaligehalt, der sich ohne eine nennenswerte Zersetzung der Fritten beim Feinmahlen erreichen läßt, der dabei an die damit vereinigten Bestandteile: Tonerde, Kieselsäure und Borsäure in wechselndem Verhältnis gebunden ist. Dann tritt eine Verschiebung zwischen Alkali- und Kalkgehalt ein, die Alkalimenge wird allmählich vermindert und durch Kalk ersetzt bis zu der größtmöglichen Kalkmenge. Jede einzelne Basenzusammenstellung (0,6 NaKO — 2 NaKO, 0,4 CaO — 0,8 CaO) wird mit wechselnden Mengen von Kieselsäure, Borsäure und Tonerde verbunden und die Schmelzerscheinung der so erzielten Glasur und ihre übrigen Eigenschaften beobachtet.

Die tonerdefreie Glasur:

$$\left.\begin{matrix}0{,}6\ NaKO\\0{,}4\ CaO\end{matrix}\right\}\ 2{,}5\ SiO_2\ /\ 0{,}5\ B_2O_3$$

schmilzt bei etwa 1050° C zu einem lauteren Glas ein. Die Einführung von 0,1 Al_2O_3 verändert die Schmelzbarkeit und Glasigkeit gar nicht. Dagegen läßt sich bei weiterer Tonerdeerhöhung auf 0,2 — 0,3 Mol. bereits deutlich Schwerschmelzbarkeit beobachten.

„Erhöht man unter gleichzeitiger Vermehrung des Borsäuregehaltes der Glasur den Gehalt an Tonerde und Kieselsäure noch weiter, so muß man ein viel höheres Fritten eintreten lassen, um den eingeführten Ton aufzulösen. Es entstehen dabei immer milchglasartig getrübte Gläser, während, wie wir später sehen werden, bei geringem Alkaligehalt und hohem Kalkgehalt die Einführung von viel Tonerde gerade dazu führt, klare und schöne Glasflüsse zu erhalten."

Ein Glasfluß von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}0{,}6\ NaKO\\0{,}4\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}6\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}5{,}0\ SiO_2\\1{,}0\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

wird bei schnellem Erkalten noch ein wenig opalisierend bei langsamem Erkalten jedoch völlig weiß und undurchsichtig. Diese Undurchsichtigkeit verschwindet aber bei weiterer Erhöhung des Tonerdegehaltes durch Einführung von Zettlitzer Kaolin und Erhöhung der obigen Glasurformel auf:

$$\left.\begin{matrix}0{,}6\ NaKO\\0{,}4\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}8\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}5{,}4\ SiO_2\\1{,}0\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Die Glasuren:

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\ K_2O\\0{,}5\ CaO\end{matrix}\right\}\ 2{,}5\ SiO_2\ /\ 0{,}5\ B_2O_3$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\ NaKO\\0{,}5\ CaO\end{matrix}\right\}\ 2{,}5\ SiO_2\ /\ 0{,}5\ B_2O_3$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ CaO\end{matrix}\right\}\ 2{,}5\ SiO_2\ /\ 0{,}5\ B_2O_3$$

verändern sich bei Einführung von 0,1 Al_2O_3 nicht in ihrer Schmelzbarkeit und Transparenz. Eine Erhöhung des Tonerdegehaltes auf 0,2 Mol. ergibt bei raschem Abkühlen gleichfalls gute Glasuren, bei langsamem Kühlen dagegen zeigt sich ein Milchigwerden derselben und bei 0,3 Al_2O_3 werden die Glasuren vollkommen trübe.

Die Glasur:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O\\0{,}2\ Na_2O\\0{,}5\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}5\ SiO_2\\1\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

trübt sich beim Erkalten des klaren Schmelzflusses. Dieser Fehler wird beseitigt durch Erhöhung des Tonerdegehaltes auf 0,6 und 0,7 Mol. (die letzere Glasur zeigt eine Kieselsäuresteigerung auf 5,4 Mol., während die 0,6 Al_2O_3 wie oben mit 5,0 SiO_2 verbunden sind).

Die gleichen Erfahrungen machte Seger mit der Glasur:

$$\left.\begin{matrix}0{,}2\ K_2O\\0{,}2\ Na_2O\\0{,}6\ CaO\end{matrix}\right\}\ \begin{matrix}2{,}5\ SiO_2\\0{,}5\ B_2O_3\end{matrix}$$

Hierbei versuchte er auch die milchige Trübung der Glasur durch eine Erhöhung des Borsäuregehaltes zu beseitigen.

„Es zeigte sich dabei jedoch wider Erwarten, daß gerade durch eine Erhöhung des Borsäuregehaltes die Trübung immer mehr zunahm."

„Es wurden deshalb hier die weiteren Versuche, mit tonerdefreien oder tonerdearmen Fritten Glasuren herzustellen, als unfruchtbar aufgegeben und nur mit solchen Fritten gearbeitet, welche einen hohen Tonerdegehalt aufwiesen, weil sich diese erfolgreicher zeigten."

„Als sich trübend erwies sich eine Glasur von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}0{,}2\ K_2O\\0{,}2\ Na_2O\\0{,}6\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}3\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}4{,}0\ SiO_2\\1{,}0\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

„Die Ursache der Trübung war hier der zu geringe Gehalt an Tonerde, denn sie verschwand mit steigendem Tonerdegehalt.

„Die Glasur wurde klar und beständig bei der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}0{,}2\ K_2O\\0{,}2\ Na_2O\\0{,}6\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}6\ Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}5{,}0\ SiO_2\\1{,}0\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

„Noch tonerdereichere Glasuren, erhalten durch Zusammenschmelzen der obigen Fritte mit 10 a. H. Zettlitzer Kaolin,

verhielten sich gleichfalls völlig gut und für die Zwecke der Technik brauchbar."

„Die tonerdefreien Gläser von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\} \begin{matrix}2{,}5\ SiO_2 \\ 0{,}5\ B_2O_3\end{matrix}$$

wurden zwar auch wie die vorigen eingeschmolzen, ergaben jedoch völlig milchglasartige Massen, die als Glasurfritten ganz unbrauchbar waren; desgleichen waren die Mischungen mit einem geringen Tonzusatz völlig undurchsichtig. Dieselben wurden erst klar, wenn der Tonzusatz eine bedeutende Höhe erlangte."

Seger führte die Versuche mit 0,1, 0,3 und 0,5 Al_2O_3 auf die obige Formel aus. Gleiche Ergebnisse ergab die Einführung weiterer Tonerdemengen in die Glasurfritte:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\} 0{,}1\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix}4\ SiO_2 \\ 1\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

bis 0,5 Al_2O_3. — Die weiteren Versuche dieser Reihe führte er mit gleichzeitig erhöhtem Kieselsäuregehalt aus.

Auch die letzte Versuchsreihe Segers gab analoge Resultate

„Die Fritte:

$$\left.\begin{matrix}0{,}2\ K_2O \\ 0{,}8\ CaO\end{matrix}\right\} 0{,}1\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix}4{,}0\ SiO_2 \\ 1{,}0\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

ergab ein völlig opakes, weißes Milchglas. Dasselbe klärte sich auf, wenn der Tonerdegehalt bei sonst derselben Zusammensetzung auf 0,3 und 0,5 Al_2O_3 erhöht wurde, jedoch zeigte sich das letztere, wie auch das Glas mit noch größerem Tonerdegehalt und zugleich erhöhtem Kieselsäuregehalt

$$\left.\begin{matrix}0{,}2\ K_2O \\ 0{,}8\ CaO\end{matrix}\right\} 0{,}6\ Al_2O_3 \left\{\begin{matrix}5{,}0\ SiO_2 \\ 1{,}0\ B_2O_3\end{matrix}\right.$$

bereits etwas stärker getrübt als die entsprechenden Gläser der vorhergehenden Gruppe. Ein weiterer Zusatz von 10 a. H. Zettlitzer Kaolin beseitigte jedoch auch diese Trübung beim Aufschmelzen der Gläser als Glasurschicht noch vollkommen."

„Die größte Eigentümlichkeit der kalkhaltigen Glasuren ist der gleichzeitig notwendige sehr hohe Tonerdegehalt derselben."

„Man hat bisher geglaubt, daß der Tonerdegehalt der Gläser diese immer trübe und milchglasartig mache, und hatte sich

wohl gescheut, den Tonerdegehalt der Glasuren so hoch zu treiben. Bei den Bleiglasuren scheint dies in der Tat stattzufinden. Es ist diese bisherige Annahme, wenigstens bei den Alkalikalkgläsern, durchaus unrichtig; sie verlangen vielmehr einen hohen Tonerdegehalt, um bei langsamem Erkalten überhaupt durchsichtige Gläser zu geben, und ohne diesen werden sie stets opak. Bei den bisher benutzten Bleigläsern überschritt der Tonerdegehalt wohl selten die Hälfte dessen, was bei den Kalkgläsern sich als durchaus notwendig erweist."

Diese planmäßige Arbeit Segers ist von besonderer Bedeutung, weil sie völlige Übereinstimmung der Ergebnisse mit den eigenen, oben berichteten Versuchen zeigt, besonders auch gleiche Ergebnisse der Tonerdeeinführung bei steigendem Kalkgehalt ergibt und dadurch in einem weiteren Beispiel zeigt, wie es möglich ist, den Kalkgehalt in Gläsern und Glasuren unter Herabsetzung des teueren Alkalis zu erhöhen, indem man gleichzeitig geeignete Mengen von Tonerde einführt. Beachtenswert sind auch die Beobachtungen Segers über die Tonerdegehalte in Bleiglasuren und ihre abweichende Begrenzung, deren theoretische Erklärung bereits oben erfolgte.

Rieke und Steger haben „Über den Einfluß des Tonerde-Kieselsäureverhältnisses auf das Verhalten von Porzellanglasuren" eine wertvolle Arbeit im Sprechsaal 1915 Nr. 43 und 44 veröffentlicht. Wenn hierbei, dem Zwecke der Arbeit entsprechend, auch keine tonerdefreien Glasuren untersucht wurden, der Tonerdegehalt auf 1 RO vielmehr zwischen 0,3 und 2,0 Mol. schwankt, so läßt sich doch in jenen Fällen, in denen der genannte niedrigste Al_2O_3-Gehalt von 0,3 Mol. nicht ausreicht, erkennen, daß eine Tonerdesteigerung die Schmelzbarkeit dieser Glasuren erhöht. Aus der Zusammenfassung der Ergebnisse der vorliegenden Studie wird der Punkt 1 nachfolgend wiedergegeben:

„Es wurden Porzellanglasuren mit 0,3 K_2O, 0,7 CaO, 0,3—2,0 Al_2O_3 und 6—16 SiO_2 hergestellt und bei Segerkegel 15 auf Porzellan aufgebrannt. Hierbei bleiben die tonerdearmen und dabei kieselsäurereichen Glasuren ebenso wie die tonerdereichen und gleichzeitig kieselsäurearmen Glasuren ungeschmolzen. Selbst bei hohem Tonerdegehalt, 1,8—2,0 Mol. Al_2O_3, erhält man noch glänzend ausgeschmolzene Glasuren, wenn der Kieselsäuregehalt entsprechend groß (14—16 Mol. SiO_2) ist."

Während alle bisherigen Arbeiten auf Gläser und Glasuren Bezug hatten, deren RO annähernd zur Hälfte, bzw. zum überwiegenden Teil aus Kalk bestand, und nachgewiesen wurde, daß die Tonerde

gerade in diesen Schmelzen mit geringem Alkali- und hohem Kalkgehalt von besonderem Wert ist, zeigt der Bericht der nächsten Arbeit die günstige Wirkung der Tonerde auf die Schmelzbarkeit von kalkfreien Wasserglasglasuren. Auch diese Arbeit Berges im Sprechsaal 1916, Nr. 1, S. 3 gibt an der betreffenden, hier interessierenden Stelle ihrem Zweck entsprechend keine tonerdefreie Vergleichsschmelze an, der Vergleich der ausgeführten Glasuren läßt aber immerhin — trotz der verschiedenen Kieselsäuregehalte — die günstige Wirkung der Tonerde auf die Schmelzbarkeit erkennen:

„Eine Erhöhung des Wasserglasgehaltes im Versatz unter Benutzung von Zettlitzer Kaolin zum Mühlenversatz führte zu einer Glasur mit der Segerformel:

$$3{,}9\ SiO_2\ .\ 0{,}25\ Al_2O_3\ .\ Na_2O.$$

Auch diese Glasur brannte unter denselben Bedingungen vollkommen klar und glänzend auf. Dagegen bewirkte eine Herabsetzung des Tonerdegehaltes und eine gleichzeitige Verminderung des Kieselsäuregehaltes geringe, aber deutlich bemerkbare Entglasungserscheinungen, welche besonders an den Glasurrändern hervortraten, so daß eine der Segerformel:

$$3{,}6\ SiO_2\ .\ 0{,}1\ Al_2O_3\ .\ Na_2O$$

entsprechende Zusammensetzung schon nicht mehr als einwandfrei gelten konnte."

Besondere Beachtung verdient hier im Zusammenhang mit den obigen Ausführungen die Arbeit Koerners über „Bleihaltige im Sinne des Gesetzes ungiftige Glasuren" (Sprechsaal 1906, S. 2). Koerner untersucht eine große Anzahl von tonerdefreien und tonerdehaltigen Bleiglasuren auf ihre Bleiabgabe bei halbstündigem Kochen mit vierprozentiger Essigsäure im Sinne des Gesetzes vom 25. Juni 1887. Er beobachtet und vergleicht bei diesen Untersuchungen auch die Schmelzbarkeit der verschiedenen Gläser. Seinen Ausführungen werden hier einige Stellen entnommen, die auf die obigen Darlegungen Bezug haben:

„Es schien nun interessant, zu untersuchen, welcher Art die Veränderungen eben beschriebener Gläser sein würden bei Einführung von Tonsubstanz. Man durfte erwarten, daß tiefgreifende Wirkungen hervorgerufen würden und zwar schon wegen des pyrometrischen Verhaltens der Tonsubstanz, dann auch wegen des chemischen Verhaltens der Tonerde, die sowohl als Base, als auch als Säure aufzutreten vermag."

„Obengenannte Versätze erhielten einen Zusatz von 0,1 Mol

Tonsubstanz, entsprechend 26 g einer Zettlitzer Erde, deren rationelle Analyse 99 i. H. Tonsubstanz ergeben hatte, und wurden, wie früher beschrieben, geschmolzen."

Die molekulare Zusammensetzung entsprach folgenden Typen:

$RO \cdot 0{,}1\ Al_2O_3 \cdot 1{,}2\ SiO_2$
$RO \cdot 0{,}1\ Al_2O_3 \cdot 1{,}7\ SiO_2$
$RO \cdot 0{,}1\ Al_2O_3 \cdot 2{,}2\ SiO_2$

(wobei RO folgende Zusammensetzung erhielt:

$$PbO,\ \left\{\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}0{,}5\ CaO\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}0{,}5\ BaO\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix}0{,}5\ MgO\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\})$$

„Die Versätze schmolzen leicht zu klaren Gläsern; leicht getrübt waren wieder die Kalk- und Magnesiagemische. Das Verhalten der Schmelzen zu vierprozentiger Essigsäure ist jedoch ein von demjenigen der zuerst untersuchten völlig abweichendes: Die reinen Bleigläser, die sich ohne Tonerde als sehr leicht angreifbar durch die Säure erwiesen hatten, waren nach Einführung der Tonsubstanz widerstandsfähiger geworden; selbst das Glas des einfachsten Typus gab nur wenig Blei ab. Ähnlich verhielten sich die Alkalifritten, die nun auch gegen Wasser indifferenter geworden waren, nachdem vorher Fritte 4

$$\left(\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}SiO_2\ \Big)$$ ca 4 v. H., Fritte 5 $$\left(\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}1{,}5\ SiO_2\ \Big)$$

ca 1,5—2,0 v. H. und Fritte 6 $$\left(\begin{matrix}0{,}5\ Na_2O\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}2{,}0\ SiO_2\ \Big)$$

etwa 1 v. H. an Wasser abgegeben hatten. Von den Kalk- und Magnesiaversätzen gaben mit Tonsubstanz geschmolzen nur die kieselsäureärmsten eine minimale Bleireaktion, während die Magnesiagläser für die Säure als unangreifbar bezeichnet werden können. Erwähnt sei noch, daß bei den Kalk- und Magnesiafritten nach Einführung der Tonsubstanz eine größere Schmelzbarkeit zu konstatieren war, eine Bestätigung für die wiederholt aufgestellte Behauptung, daß nämlich die Tonerde in geringen Mengen und unter gewissen Umständen verflüssigend wirke. Sehr deutlich kam dies zum Ausdruck bei Glas 30

$$\left(\begin{matrix}0{,}5\ MgO\\0{,}5\ PbO\end{matrix}\right\}0{,}1\ Al_2O_3 \cdot 2{,}2\ SiO_2\ \Big),$$

das eine homogene Schmelze bildete, während Glas 15

$$\left(\begin{matrix}0{,}5\ \mathrm{MgO}\\ 0{,}5\ \mathrm{PbO}\end{matrix}\right\} 2{,}0\ \mathrm{SiO_2}\ )$$

eine undefinierbare, zähflüssige Masse ergeben hatte."

„Nach diesen Resultaten spielt die aktive Tonerde, wie sie jedenfalls in der Tonsubstanz enthalten ist und als solche eingeführt wird, bei den Glasuren überhaupt und besonders bei Bleiglasuren eine sehr wichtige Rolle, die wohl hauptsächlich auf ihrer Fähigkeit, sowohl als Base wie als Säure aufzutreten, beruht. Für uns ist besonders zu bemerken, daß sie eine innigere Bindung des Bleis in die Wege leitet. Worauf speziell diese innigere Bindung beruht, kann ohne weiteres nicht erklärt werden, da offenbar verschiedene Faktoren mitwirken und einwandfreie Untersuchungen darüber fehlen. Man darf aber annehmen, daß die Bildung von Polysilikaten, vielleicht mit feldspatähnlichem Charakter, dabei in Frage kommt und begünstigt wird; doch läßt sich auch diese Annahme nicht beweisen, da die Gläser einem schrittweisen Abbau, der allein Aufschluß geben könnte, zu großen Widerstand entgegensetzen und auch ihr Molekulargewicht bei höherer Temperatur nicht zu bestimmen gestatten."

„Tonerdehaltige Bleigläser bedürfen keiner so hohen Säurungsstufe, da das Aluminiumoxyd, wie gezeigt wurde, schon in geringer Menge zugesetzt, die Unlöslichkeit bezw. die Bindung des Bleis begünstigt."

„Eine wichtige Rolle spielt bei Bleiglasuren die Tonerde; infolgedessen ist ein Zusatz davon zu bleihaltigen Versätzen ganz besonders zu empfehlen. Es wurde nämlich gezeigt, daß schon ein geringer Gehalt an dieser Substanz die Bindung des Bleis in hohem Maße begünstigt, ohne den Schmelzpunkt merklich zu verändern; die Gläser gewinnen dadurch an Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einflüssen, und auch sonst bietet die Tonerde die Möglichkeit, die Säuerungsstufe eines Glases bequem zu ändern, ohne den Prozentgehalt an Kieselsäure in weitgehendem Maße verschieben zu müssen."

Mit dieser Arbeit Koerners wurde eine neue Frage der Glasbeurteilung berührt, die der Angreifbarkeit durch chemische Reagentien, und auch hier beobachtet, daß die Einführung von Tonerde eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit der Schmelzen herbeiführt. Es interessiert daher, dieser Frage weiter nachzugehen.

Die oben beschriebenen Versuche bezogen sich auf die Schmelzbarkeit der untersuchten Gläser und ihre Entglasungserscheinungen;

daneben wurde der wirtschaftlichen Seite der berührten Frage Interesse gewidmet. Zugleich wurden zahlreiche fremde Beobachtungen wiedergegeben, die verschiedene Eigenschaftsveränderungen von Gläsern durch die Einführung von Tonerde besprachen. Alle die Beobachtungen der Glaseigenschaften als „gut" oder „schlecht" gingen von mehr oder weniger einseitigen Ansichten aus. Das kann auch nicht anders sein, denn die Herstellung so vieler Spezialgläser zeigt unverkennbar, daß Gläser, die für besondere Zwecke hervorragend gut geeignet sind, anderen Ansprüchen nicht oder nicht gut zu dienen vermögen. Da es sich auch hier nicht um absolute, für alle Gläser ohne weiteres gültige Untersuchungen handeln kann, vielmehr jeweils nur Vergleiche ausgeführt werden, dient jede neue Methode der Aufklärung der angeschnittenen Frage, auch wenn sie wieder nur auf ein Teilgebiet zutrifft.

Eine systematische Zusammenstellung der dieses Gebiet betreffenden Fragen erfolgte ebenfalls von Koerner, dessen Arbeit „Die Beurteilung der Alkali-Kalk-Gläser nach der Tscheuschner'schen Formel" (Sprechsaal 1915, Nr. 38—42) folgende für uns charakteristische Abschnitte entnommen werden:

> „Der Begriff „gut" ist sehr dehnbar, namentlich bei Gläsern, und lange Zeit war es nicht möglich, ihn genauer abzugrenzen. Den ersten Schritt hierzu machte wohl R. Weber mit der von ihm zur Prüfung der Gläser auf Widerstandsfähigkeit vorgeschlagenen Salzsäureprobe, wonach die gut mit Wasser und Alkohol gereinigten Stücke unter einer Glasglocke 18—24 Stunden den Dämpfen von rauchender Salzsäure ausgesetzt werden, worauf man sie 12 Stunden auch unter Luftabschluß über gebranntem Kalk trocknet und dann feststellt, inwieweit die Oberfläche des Glases angegriffen erscheint, d. h. einen mehr oder weniger starken Beschlag zeigt. Es liegt nun auf der Hand, daß mit dieser Methode ein einwandfreier Maßstab für die Beurteilung der Güte eines Glases nicht gegeben ist, da das subjektive Moment des Beobachters nicht ausgeschaltet bleibt. Diesen Fehler wußte F. Mylius auszumerzen durch ein Färbe- bezw. maßanalytisches Verfahren, das sogen. Eosinverfahren, wonach die hydrolytische Zersetzung des Glases an dem gelösten Alkali mit Jodeosin als Indikator gemessen wird. Es gelang Mylius im Verein mit F. Foerster, das Prüfungsverfahren soweit auszugestalten, daß er darauf bereits im Jahre 1903 (Ber. V. Intern. Kongr. f. angew. Chem. Bd. I. S. 678; Sprechsaal 1903, Nr. 24 u. 25) eine Klassifikation der Gläser zu chemischem Gebrauch begründen konnte, die dann 1913

(Silikat-Zeitschrift 1 (1913) H. 1—3) durch Berücksichtigung der Verwitterungsalkalität neben der Lösungsalkalität ergänzt wurde."

. . . „Jedenfalls hat der vorstehende Vergleich der Ergebnisse von Mylius und Foerster mit den durch Rechnung gewonnenen die Richtigkeit der Mylius'schen Betrachtungsweise und Klassifikation wenigstens in Bezug auf „resistente Gläser" glänzend bestätigt, wie denn auch umgekehrt durch die Prüfungs-Ergebnisse der genannten Forscher die Gültigkeit und der Wert der erweiterten Tscheuschner'schen Formel für die Beurteilung der Alkali-Kalk-Gläser dargetan werden."

„Die obigen Betrachtungen haben, kurz zusammengefaßt, gezeigt, daß der erweiterten Tscheuschner'schen Formel bei der Beurteilung von Alkali-Kalk-Gläsern eine weitgehende Gültigkeit zukommt." . . . „Es konnte, ebenfalls wegen Fehlens von Material, nicht festgestellt werden, inwieweit die Tscheuschner'sche Formel bei anderem RO als Kalk, besonders bei größerem Bleigehalt, dann bei viel Tonerde, sowie bei Vorhandensein von Borsäure und dergl. gültig ist, bezw. wie eine Einreihung von Gläsern mit diesen Bestandteilen in das Diagramm zu ermöglichen wäre, um danach die Güte der Gläser annähernd zu beurteilen. Derartige Untersuchungen bleiben noch der Zukunft vorbehalten; Anregung dazu zu geben, war mit der Zweck dieses Beitrags."

Dieser kurze Auszug aus der umfassenden Koerner'schen Arbeit läßt erkennen, daß es Verfahren gibt, die Zersetzbarkeit von Gläsern genau zu prüfen, und daß diese Untersuchungen, soweit Zahlenergebnisse vorliegen, die Richtigkeit der Tscheuschner'schen Formel für die Beurteilung der Alkali-Kalk-Gläser gezeigt haben. Aber schon bei der Einführung kleiner Tonerdemengen muß man annehmen, daß auch die erweiterte Tscheuschner'sche Formel zur Beurteilung der entstandenen Gläser in keiner Weise hinreicht, denn wie in dieser Arbeit nachgewiesen wurde, daß die Tonerde, in geeigneten kleinen Mengen in den Glassatz eingeführt, diesen leichter schmelzbar macht, ihn vor Entglasungserscheinungen schützt und zahlreiche sonstige Eigenschaften verändert, hat Koerner in seiner oben besprochenen Arbeit den Nachweis erbracht, daß die Einführung kleiner Mengen Tonerde die dadurch entstehenden Gläser ganz erheblich widerstandsfähiger gegen die Zersetzung durch Wasser und Säure macht.

Da gerade kleine Mengen von Tonerde diese Verbesserungen hervorrufen, läßt sich das bisher häufig benutzte Verfahren der Vernachlässigung kleiner Mengen als unbedeutend bei der Einrei-

hung in bestimmte Systeme nicht mehr rechtfertigen; noch weniger aber die Zurechnung dieser kleinen Mengen zu einer bestimmten Gruppe mit anderen Eigenschaften: Koerner (Sprechsaal 1915, S. 353):

„Tabelle 2 enthält die Zusammenstellung der berücksichtigten Gläser, und zwar handelt es sich bei Nr. 1—60 um solche bis zu 1 i. H. und von 61—80 bis zu 3 i. H. Tonerde-(Eisen-, Manganoxyd-)Gehalt, wobei dieser geringe Gehalt an Sesquioxyden der Kieselsäurezahl zugezählt wurde, während die kleinen Magnesiamengen beim Kalk Berücksichtigung fanden."

Springer (Keramische Rundschau 1915, S. 272):

„Als ein sehr widerstandsfähiges Glas wurde dagegen mit Recht das in der Abhandlung angeführte belgische Glas für photographische Platten bezeichnet; denn nach der Tscheuschner'schen Formel, wobei die Tonerde zum Kalk gerechnet wird, entspricht es folgenden Verhältnissen:

$$1\ Na_2O : 1{,}35\ CaO + Al_2O_3 : 6\ SiO_2,$$

also ein Glas mit hohem Gehalt an Erdalkali- und Metalloxyd."

Die Schlüsse, die aus solchen Zusammenziehungen gezogen werden, entbehren daher von vornherein der sicheren Grundlage.

Ein Beispiel, wohin eine solche falsche Einreihung führt, gibt Koerner selbst in seiner oben besprochenen Arbeit über Bleiglasuren:

„An einer Tabelle zeigt Thorpe, daß die Menge des Bleis mit der Menge der einzelnen Bestandteile nicht kontinuierlich zu- oder abnimmt. Als maßgebend für die Güte bezw. Widerstandsfähigkeit eines Glases betrachtet er den Quotienten, den er erhält beim Vergleichen der Summe der als Basen vorhandenen Körper, die er als Blei umrechnet, mit der Summe der säurebildenden Komponenten. Dieser Quotient darf dann höchstens 1,45 betragen, wenn die Glasur als unlöslich in 0,25 prozentiger HCl betrachtet werden soll."

„Versuche haben aber gezeigt, daß Gläser widerstandsfähig waren, obwohl genannter Quotient weit größer war als 1,45. Gewiß ist eine Glasur um so leichter für Säure angreifbar, je basischer sie ist; jedoch muß auch die Natur der Basen in Betracht gezogen werden und ganz besonders, wenn es sich um Tonerde handelt mit ihrer Zwitterstellung als Base und Säure. Thorpe zählt nämlich bei seiner Berechnung die Tonerde zu den

Basen, stellt sie also im Wirkungswert dem Blei gleich; es ist klar, daß man so auf Widersprüche stoßen muß. Nehmen wir beispielsweise Glas 3 an mit der molekularen Zusammensetzung $PbO \cdot 2\ SiO_2$. Wir erinnern uns, daß dasselbe für 4 prozentigen Essig noch angreifbar war, bei Zusatz von 0,25 Molekül Tonerde jedoch der Säure widerstand. Während nun für das Glas $PbO \cdot 2\ SiO_2$ der Quotient, nach Thorpe berechnet, 1,85 beträgt, ist derselbe für das Glas $PbO \cdot 0{,}25\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ noch höher, nämlich 2,32. Die Angreifbarkeit müßte also im letzten Fall, dem Quotienten nach zu schließen, eine noch viel größere sein; dies widerspricht aber sowohl den Versuchen, als auch der Erfahrung."

Auch physikalische Untersuchungen zeigen das gleiche Bild der Tonerdeeinwirkung auf Gläser, der Eigenschaftsveränderung durch geringe Tonerdegehalte bis zu einem bestimmten Höhepunkt und bei Überschreitung desselben Wirkung im entgegengesetzten Sinne. Rieke und Steger berichten in ihrer Arbeit „Über den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Glasuren" (Sprechsaal 1914, Nr. 27, 28 und 29) von Versuchen von Grenet und Chatenet (Zitiert nach Le Chatelier: La Silice et les Silicates, Paris 1914) über die Einwirkung von Borsäure und Tonerde auf den Ausdehnungskoeffizienten von Gläsern:

„Die Borsäure wirkt also in diesen Fällen zuerst erniedrigend auf den Ausdehnungskoeffizienten, in größeren Mengen erhöht sie denselben jedoch wieder. Auch bei Zusatz wechselnder Mengen von Borsäure zu technischen Gläsern konnten Grenet und Chatenet ein wenn auch weniger ausgeprägtes Minimum im Ausdehnungskoeffizienten beobachten. Ganz ähnliche Resultate erhielten sie beim Zufügen von Tonerde zu Bleisilikatglas $PbO \cdot SiO_2$; auch wirkten geringe Mengen von Tonerde erniedrigend auf den Ausdehnungskoeffizienten, größere dagegen führten wieder eine Erhöhung desselben herbei."

Rieke und Steger führen sodann genaue und planmäßige Untersuchungen aus zur Feststellung des Einflusses von Kieselsäure, Tonerde und Borsäure auf den Ausdehnungskoeffizienten von Steingutglasuren mit konstantem Verhältnis der Flußmitteloxyde. Über den Einfluß der Tonerde auf den Ausdehnungskoeffizienten der Glasur:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ CaO \\ 0{,}7\ PbO \end{matrix}\right\} x\ Al_2O_3 \cdot \left\{\begin{matrix} 2{,}1\ SiO_2 \\ 0{,}4\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

wird ausgeführt:

„Eine Vermehrung der Tonerde bei sonst gleicher molekularer Zusammensetzung bewirkt eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten, wie die drei borsäurefreien Serien mit 2, 2,5 und 3 SiO_2 und von 0,1 — 0,4 Mol. steigendem Tonerdegehalt zeigen. Die Gegenüberstellung der anderen Glasuren mit verschiedenem Verhältnis von RO: Säuren und SiO_2 : B_2O_3 zeigt ebenfalls eine, wenn auch nicht starke Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten mit Vermehrung der Tonerde von 0,2 auf 0,3 Mol., Eine Ausnahme machen nur die reinen Boratschmelzen, in denen ein Zufügen von 0,2 Mol. Al_2O_3 zwar auch den Ausdehnungskoeffizienten erniedrigt, eine weitere Erhöhung auf 0,3 Mol. Al_2O_3 ihn jedoch wieder etwas vergrößert. Es scheint dieses ein Beweis dafür zu sein, daß die Tonerde nicht in allen Fällen in dem gleichen Sinn wirkt."

Die vorliegenden Ausführungen haben einerseits durch zahlreiche Beobachtungen und Vergleiche die praktische Möglichkeit gezeigt, Gläser durch die Einführung geeigneter Mengen von Tonerde zu verbessern und zu verbilligen. Andererseits muß darauf hingewiesen werden, daß es ein theoretisches System für die Einführung von Tonerde in Gläser noch nicht gibt und daß die Begrenzung der Tonerdemenge in Gläsern wechselnder Zusammensetzung eine verschiedene ist, so daß Tonerdemengen, die in dem einen Fall als gut und notwendig erkannt wurden, im anderen Fall bereits als zu groß gelten müssen. In jedem Fall aber steigt die Eigenschaftsverbesserung der Gläser nur bis zu einer gewissen, genau ermittelbaren Grenze, und ein Überschuß von Tonerde wirkt bei allen Gläsern schädlich.

Druck: Friedrich Ruhland, Lichtenrade-Berlin.